

明細書

ポリエチレン系ワックス、それを含有する精密鋳造用ロストワックス組成物及び精密鋳造用模型の作製方法

5

技術分野

本発明は、低収縮率かつ高硬度でべたつきの少ないポリエチレン系ワックス、ロストワックス法による精密鋳造用模型の作製に用いられるロストワックス組成物、及びそのロストワックス組成物を用いた精密鋳造用模型の作製方法に関する。10

背景技術

ポリエチレン系ワックスは種々の分散剤、改質剤、インキ添加剤、静電複写用トナー離型剤などの用途に広く利用されており、最近では、ホットメルト、ロストワックスなどの用途において特に、低収縮率、高硬度であり、べたつきが少ないポリエチレン系ワックスが要望されている。15

ところでポリエチレン系ワックスを製造する方法としては、一般的には、高圧ラジカル法、またはチーグラー系触媒、メタロセン系触媒、フェノキシイミン系触媒等の遷移金属触媒を用いる中低圧法、高分子量のオレフィン系重合体を加熱減成して製造する方法などが挙げられる（例えば特開平1-132608号公報、特開昭62-129303号公報、特開2001-002731号公報、特開平3-287609号公報）。これらにはエチレンと α -オレフィンとの共重合体からなるポリエチレン系ワックスが示されているが、ワックスの収縮率とそれに大きな影響を及ぼす分子量分布については何ら開示されていない。また、特開昭62-129303号公報にはべたつきを低減させるために、分子量分布の狭いポリエチレン系ワックスが開示されているが、単に分子量分布の狭いポリエチレン系ワックスは収縮率が非常に大きく、上記のホットメルト、ロストワックスのような用途には不適当である。また、特開平1-132608号公報に開示されているような単に特定組成の低軟化点、または低密度のポリエチレン系ワックスは、収縮特性、硬度、べたつきが上記用途における要求を満たすのかどうか明らかではない。25 30 35

ロストワックス法による精密鋳造については近来、ジェットエンジン部品、原子炉部品及び一般機械部品の製造において益々重要となってきている。その方法は一般に次の工程で行なわれる。すなわち最初に金型にワックス組成物を注入して所望のワックス模型を作り、このワックス模型を耐火物のスラリーに浸漬し、

スラリーの乾かない内に耐火物粒をふりかけ、耐火物粒でワックス模型をおおい、このような浸漬、ふりかけを繰返してコーティング層を厚くし、最終スラリーで覆い、乾燥させ、ついで加熱によりワックス模型を溶出して鋳型を作る。この鋳型を用いて金属溶融物を鋳込み、砂落し湯口切断、仕上げを経て製品が作られる。

5 このようなロストワックス法による精密鋳造におけるワックス模型に使用される模型材料（以下これをロストワックスと称す）としては、その製造プロセスの特殊性及び製品が精密鋳造品であることから、（1）寸法精度がよいことすなわち凝固収縮率、面引け（平滑面の窪み）が小さいこと、（2）金型からの離型性がよいこと、（3）ワックス模型の表面肌がすぐれていること、すなわちフローライン（金型内部でのワックスの流れの筋状の模様）や射出成形時の気泡の巻き込みがないこと、（4）流動性がよく、成形温度範囲が広いこと、5）使用後回収し、何回も再使用が可能のこと、（6）曲げ強さが大きいこと、（7）鋳型を作成する際にシェル割れがないこと等が要求される。

10 ロストワックスは通常数種の材料からなる組成物であり、その材料としては、動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、天然ロジン、ロジン誘導体並びに石油樹脂等の樹脂などが主に挙げられる。しかし、従来、使用されているロストワックスは、成型模型の収縮及び面引けが大きく、かつ曲げ強度が低くてもろいばかりでなく、成形時に金型からの離型性に劣るという欠点があるため、複雑な形状かつ表面状態の良好なロストワックス模型を寸法精度良く成型するのが困難であった。

15 これらの欠点を改良するものとして、ロストワックスに種々の添加剤、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、安息香酸、ナフタリン、脂肪酸アミド、ペンタエリスリット等の多価アルコール及びそのエステル、ビスフェノール等の有機化合物、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブチレン等の合成樹脂の粉体又は球体或いは澱粉等を添加して成形模型の強度を高め、金型からの取出時の損傷を防ぐことも既に提案されている。このような添加剤（以後フィラーと称す）は凝固収縮率を低減し、面引けの改善に対しては或る程度有効であるが、ワックス模型を溶出して鋳型を作る際に鋳型にひびが入る現象（シェル割れ）がしばしば起つたり、またその流動性が低いため、効率良く鋳造品を製造することが困難であつた。

発明の開示

20 本発明の第1の目的は、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる、低収縮率、高硬度であり、かつ、べたつきが少ないポリエチレン系ワックスを提供することである。

また、本発明の第2の目的は、複雑な形状の鋳造品を精度良くかつ効率的に製造するための精密鋳造用ロストワックス組成物、及び前記ロストワックス組成物を用いた精密鋳造用模型の作製方法を提供することである。

本発明者らは鋭意検討の結果、特定の、組成、分子量分布、軟化点及び針入硬度を有するポリエチレン系ワックスが第1の目的を達成することを見出し、また、ロストワックス組成物の成分として前記のポリエチレン系ワックスを使用することにより第2の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、次の(i)～(i v)で規定されるポリエチレン系ワックスであり、

(i) エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体、

(i i) ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)で測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1:7～4.0、

(i i i) 軟化点が125°C以下、

(i v) 針入硬度が15 d mm以下

また、

本発明は、上記のポリエチレン系ワックスを含有する精密鋳造用ロストワックス組成物、及びそのロストワックス組成物を用いた精密鋳造用模型の作製方法である。

20

図面の簡単な説明

図1は、寸法測定用のロストワックス型模型の斜視図であり、図2は、面引け測定用のロストワックス模型の斜視図であり、図3は、精密鋳造用インペラーロストワックス模型の斜視図である。

符号の説明

a 金型の表面

b 金型の裏面

1 軸部

2 ギヤ部

3 羽根部

4 低部

35

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエチレン系ワックスは、エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体が好ましい。ここで α -オレフィンとして好ましくは炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

本発明のポリエチレン系ワックスは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7～4.0の範囲、好ましくは2.6～4.0の範囲、さらに好ましくは2.6～3.5の範囲である。

また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された z 平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)は好ましくは1.5～2.0の範囲である。ポリエチレン系ワックスの M_w/M_n 及び M_z/M_w がこの範囲にあると収縮率と硬度のバランスに優れ、べたつきが少ない。

本発明のポリエチレン系ワックスの軟化点は125°C以下、好ましくは110°C以下、より好ましくは105°C以下である。軟化点がこの範囲にあると、収縮率が小さく、また低温で低粘度であるためにホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましい。

本発明のポリエチレン系ワックスの針入硬度は15dmm以下、好ましくは12dmm以下、さらに好ましくは10dmm以下である。針入硬度が15dmm以下であれば適度な強度を持つため、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましく用いることができる。

また、本発明のポリエチレン系ワックスは、135°Cデカルン中で測定した極限粘度[η]が好ましくは0.15～0.50d1/g、より好ましくは0.20～0.40d1/gの範囲にある。[η]が上記範囲内にあると、べたつきが少なく、かつ溶融すると低粘度で扱いやすい。

本発明のポリエチレン系ワックスは密度勾配管法で測定した密度が好ましくは880～910kg/m³、より好ましくは890～905kg/m³の範囲にある。ポリエチレン系ワックスの密度が上記範囲内にあると収縮率と硬度のバランスに優れる。

本発明のポリエチレン系ワックスの粉末(2mm角程度)のアセトン抽出量は好ましくは6重量%以下、より好ましくは4重量%以下である。アセトン抽出量がこの範囲にあると、べたつきが少ない。なお、アセトン抽出はソックスレーを用

いて沸騰アセトンで5時間の抽出を行った。

さらに本発明のポリエチレン系ワックスは軟化点 ($T_s / ^\circ\text{C}$) と針入硬度 ($Y / \text{d mm}$) が下記の関係式 (I) を満足するものが好ましい。軟化点 ($T_s / ^\circ\text{C}$) と針入硬度 ($Y / \text{d mm}$) が下記の関係式 (I) を満足すると、ポリエチレン系

5 ワックスは、その収縮率と強度のバランスに優れるので、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好ましく用いることができる。

$$-0.53T_s + 62 > Y > -0.53T_s + 53 \quad (\text{I})$$

また、本発明のポリエチレン系ワックスとしては、下記の組み合わせ、すなわち、

10 エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) が2.6～4.0、軟化点が110°C以下、針入硬度が15dmm以下、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [η] が0.15～0.50d1/g、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定されたz平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) の比 (M_z / M_w) が1.5～2.0、密度が880～910kg/m³、アセトン抽出量が6重量%以下、軟化点 ($T_s / ^\circ\text{C}$) と針入硬度 ($Y / \text{d mm}$) が下記の関係式 (I)

$$-0.53T_s + 62 > Y > -0.53T_s + 53 \quad (\text{I})$$

20 を満足するポリエチレン系ワックス、及びエチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、ゲルペーミエーシヨンクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) が1.7～3.3、軟化点が88～125°C、針入硬度が7dmm以下、135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [η] が0.05～0.20d1/gであるポリエチレン系ワックスも好ましい。

次に、本発明のロストワックス組成物について、詳細に説明する。

本発明のロストワックス組成物において、ポリエチレン系ワックス以外の成分としては、通常使用されている樹脂であれば特に限定されずに用いることができ、例えば動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、脂環族系水添タッキファイヤー、ロジン系樹脂、変性ロジン樹脂またはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などを例示できる。本発明では、これらのポリエチレンワックス以外の樹脂は、1種単独でま

たは2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明の精密铸造用ロストワックス組成物に用いられるポリエチレン系ワックスとしては、本発明のポリエチレン系ワックスが用いられる。すなわち、エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体が用いられ、これらのうちではエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく用いられる。ここで α -オレフィンとしては、好ましくは炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3～8の α -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

ポリエチレン系ワックスがエチレン系共重合体である場合には、通常、エチレンから導かれる構成単位は80～99モル%、好ましくは90～99モル%の範囲で含有されることが望ましい。ポリエチレン系ワックスがエチレン共重合体であり、エチレンから導かれる構成単位が上記範囲内にあると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスが十分な硬度を有する。

ポリエチレン系ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は1.7～4.0、好ましくは1.7～3.3である。 M_w/M_n が上記範囲にあると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスの寸法精度が優れ、かつワックス模型の曲げ強度が優れている。

ポリエチレン系ワックスの軟化点は125℃以下、好ましくは88～125℃、より好ましくは90～110℃、さらに好ましくは95～105℃である。軟化点が上記範囲にあると、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスは幅広い温度で成形性が良好であり、かつ成形されたワックス模型の曲げ強度や表面肌が優れている。

ポリエチレン系ワックスの針入硬度は15dmm以下、好ましくは7dmm以下、より好ましくは4dmm以下である。針入硬度が15dmm以下であれば、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックス模型は、十分な曲げ強度を有する。

また、ポリエチレン系ワックスは、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は通常、0.05～0.20d $l\cdot g^{-1}$ 、好ましくは0.07～0.15d $l\cdot g^{-1}$ の範囲にあることが望ましい。極限粘度[η]が上記範囲内にあると、適当な溶融粘度を有するため、このポリエチレン系ワックスを使用して得られるロストワックスは流動性が高く、成形性が良好である。[η]が0.20d l/g よりも大きいと流動性が低下し、例えば金型にロストワックスを射出成形により注入する場合、ロストワックスが充分に金型狭窄部に充填され難くなり、ワックス模型の欠陥となりやすい。また、[η]が0.05d l/g よりも小さいと十分な強度を

有するロストワックス模型が得られ難い。

さらに上記ポリエチレン系ワックスは $5 \text{ KOH} \cdot \text{m g} / \text{g}$ 以下の酸価を有することが望ましい。酸価が上記範囲にあると鋳型を作る際シェル割れが少ない。酸価が $5 \text{ KOH} \cdot \text{m g} / \text{g}$ よりも多いと、このポリエチレン系ワックスを使用して得られる

5 ロストワックスは臭気が多く作業性が低い。

上述したような酸価を有するポリエチレン系ワックスは、チーグラー系触媒やメタロセン系触媒等を用いて得られたポリエチレン系ワックスを、公知の方法(例えば特開平11-80252)にしたがって酸化することによって得ることができる。

10

本発明のエチレン単独重合体及びエチレン系共重合体の製造例を次に説明するが、これらの例に限定されるものではない。例えば周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物及び/又はイオン化イオン性化合物とからなる以下のようなメタロセン系触媒を用いて製造するこ

15

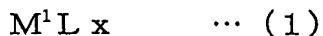
とができる。

(メタロセン化合物)

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式(1)で表

20

される化合物が挙げられる。



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 x は遷移金属 M^1 の原子価、 L は配位子である。 M^1 で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 L は遷移金属 M^1 に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子 L はシクロペントジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペントジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。シクロペントジエニル骨格を有する配位子 L としては、例えばシクロペントジエニル基、メチルシクロペントジエニル基、エチルシクロペントジエニル基、 n -または*i*-プロピルシクロペントジエニル基、 n -、*i*-、*s e c*-または*t*-ブチルシクロペントジエニル基、ジメチルシクロペントジエニル基、メチルプロピルシクロペントジエニル基、メチルブチルシクロペントジエニル基、メチルベンジルシクロペントジエニル基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペントジエニル基；さらにインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレン基などが挙げられる。このシクロペントジエニル骨格を有する配位子の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

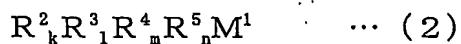
上記のメタロセン化合物が、配位子 L としてシクロペントジエニル骨格を有す

る配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペントジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペントジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペントジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルfonyl酸含有基（-SO₃R¹）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、R¹はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

（メタロセン化合物の例-1）

上記一般式（1）で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式（2）で表される。



ここで、M¹は周期表第4族から選ばれる遷移金属、R²はシクロペントジエニル骨格を有する基（配位子）、R³、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立にシクロペントジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。

M¹がジルコニウムであり、かつシクロペントジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス（シクロペントジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-ブチルシクロペントジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1,3-ジメチルシクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

上記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペントジエニル基を1,2-位置換シクロペントジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

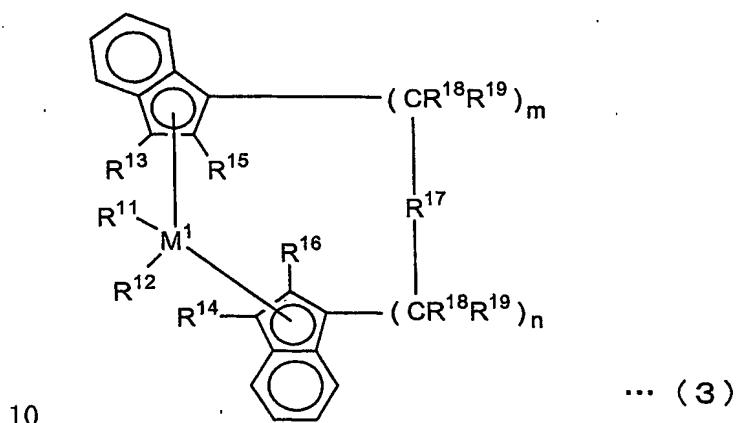
またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式（2）において、R²、R³、R⁴及びR⁵の少なくとも2個、例えばR²及びR³がシクロペントジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このときR⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、前述したシクロペントジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス（イン

デニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

(メタロセン化合物の例-2)

またメタロセン化合物の例としては、下記一般式 (3) で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。



10

ここで、M¹は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

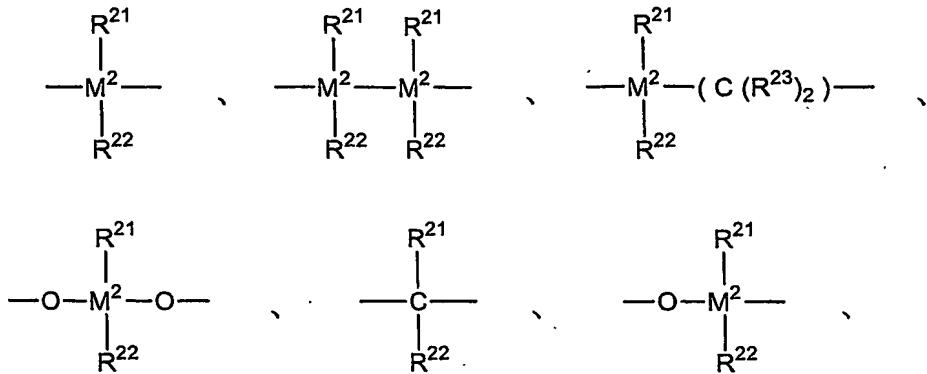
R¹¹及びR¹²は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のアリーロキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数7～40のアルキルアリール基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、R¹¹及びR¹²は、塩素原子であることが好ましい。

R¹³及びR¹⁴は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；-N(R²⁰)₂、-SR²⁰、-OSi(R²⁰)₃、-Si(R²⁰)₃または-P(R²⁰)₂基である。ここで、R²⁰はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。R¹³及びR¹⁴は、特に水素原子であることが好ましい。

R¹⁵及びR¹⁶は、水素原子が含まれないことを除きR¹³及びR¹⁴と同じであって、

互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じである。R¹⁵及びR¹⁶は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

5 上記一般式(3)において、R¹⁷は次の群から選ばれる。



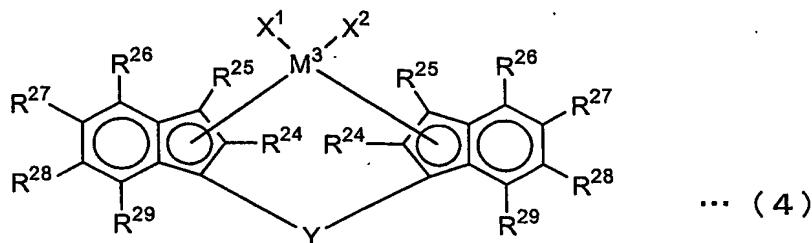
=B R²¹、=A 1 R²¹、-G e-、-S n-、-O-、-S-、=S O、=S O₂、=N R²¹、
=C O、=P R²¹、=P (O) R²¹など。M²はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、

10 好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、R²¹、R²²及びR²³は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のフルオロアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアリール基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。「R²¹とR²²」または「R²¹とR²³」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒にになって環を形成してもよい。また、R¹⁷は、=C R²¹ R²²、=S i R²¹ R²²、=G e R²¹ R²²、-O-、-S-、=S O、=P R²¹または=P (O) R²¹であることが好ましい。R¹⁸及びR¹⁹は互いに同一でも異なっていてもよく、R²¹と同じものが挙げられる。m及びnは互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。

25 上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)₂-ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

(メタロセン化合物の例-3)

また、メタロセン化合物としては、下記一般式(4)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

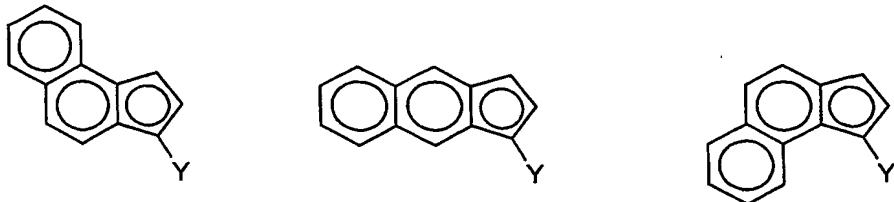


5

式(4)中、 M^3 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 R^{24} 及び R^{25} は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^{29} が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す。 Y は、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}-$ または $-AlR^{30}-$ （ただし、 R^{30} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

式(4)において、 R^{26} と R^{27} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{28} と R^{29} のうち少なくとも1組が

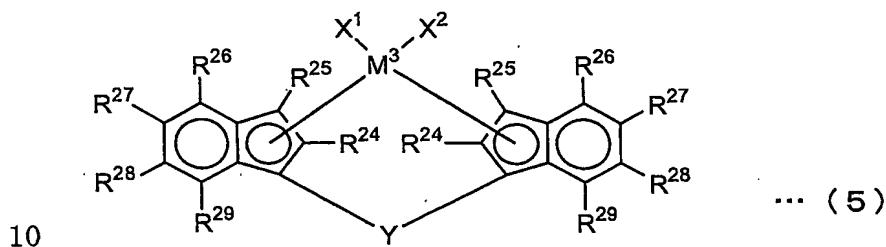
互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、 M^3 に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。



5 (式中、Yは前式に示したものと同じである。)

(メタロセン化合物の例-4)

メタロセン化合物としては、また下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



式(5)中、 M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、上記一般式(4)と同じである。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、 R^{26} を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 R^{26} と R^{28} 、または R^{28} と R^{29} がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^{24} 、 R^{25} で例示した置換基が挙げられる。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。また R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していくてもよい。ハロゲン原子としては、上記 R^{24} 及び R^{25} と同様のものが挙げられる。 X^1 、 X^2 及び Y としては、上記と同様のものが挙げられる。

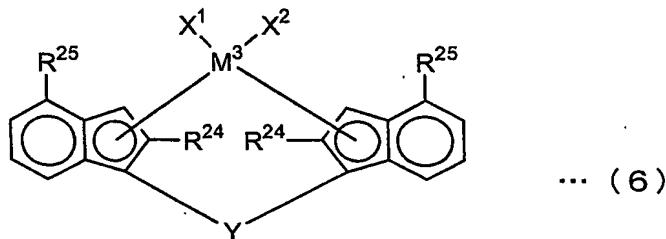
上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

25 r a c-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

5 (メタロセン化合物の例-5)

メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。



10 式(6)中、M³、R²⁴、X¹、X²及びYは、上記一般式(4)と同じである。R²⁴は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましい。R²⁵は、炭素原子数6～16のアリール基を示す。R²⁵はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。X¹及びX²としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

20 r a c-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
25 r a c-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

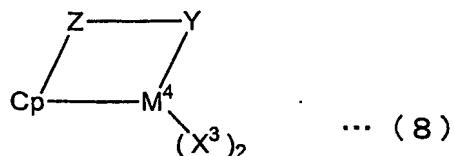
(メタロセン化合物の例-6)

30 またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



ここで、 M^4 は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。Laは非局在化π結合基の誘導体であり、金属 M^4 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 X^3 は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

この化合物の中では、次式(8)で示される化合物が好ましい。

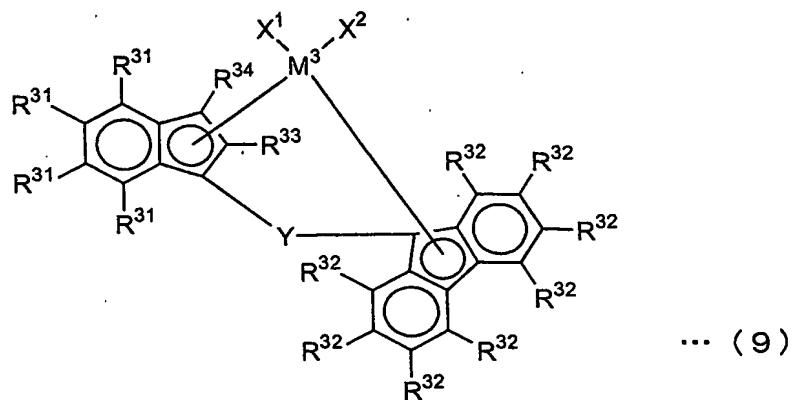


式(8)中、 M^4 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 X^3 は上記一般式(7)で説明したものと同様である。 Cp は M^4 にπ結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)である。Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成していくてもよい。

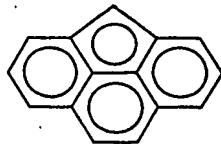
このような式(8)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。
(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることもできる。

(メタロセン化合物の例-7)

またメタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。



式(9)中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{31} は互いに同一でも異なっていてもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、または R^{31} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、 R^{31} により形成される環は、 R^{31} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基及び芳香族環、脂肪族環を形成している R^{31} 以外の R^{31} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。 R^{32} は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。また、 R^{32} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^{32} により形成される環は、 R^{32} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^{32} 以外の R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。なお、 R^{32} で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

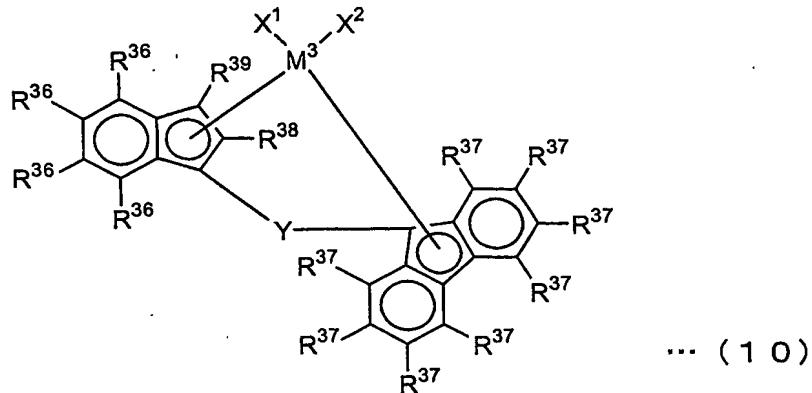


R^{32} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基として R^{32} を有するフルオレニル基としては、2, 7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の 2, 7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数 1～5 のアルキル基が挙げられる。また、 R^{31} と R^{32} は、互いに同一でも異なっていてもよい。 R^{33} 及び R^{34} は互いに同一でも異なっていてもよく、上記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{33} 及び R^{34} は、少なくとも一方が炭素原子数 1～3 のアルキル基であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基である。 X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1-フェニル-1, 3-ペンタジエン、1, 4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数 1～10 の炭化水素基で置換されていてもよい。 X^1 及び X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。 Y は、炭素原子数 1～20 の 2 倍の炭化水素基、炭素原子数 1～20 の 2 倍のハロゲン化炭化水素基、2 倍のケイ素含有基、2 倍のゲルマニウム含有基、2 倍のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-P(R^{35})-$ 、 $-P(O)(R^{35})-$ 、 $-BR^{35}-$ または $-AlR^{35}-$ (ただし、 R^{35} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基) を示す。これらの 2 倍の基のうちでも、 $-Y-$ の最短連結部が 1 個または 2 個の原子で構成されているものが好ましい。また、 R^{35} は、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。 Y は、炭素原子数 1～5 の 2 倍の炭化水素基、2 倍のケイ素含有基または 2 倍のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 倍のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレ

ンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

(メタロセン化合物の例-8)

5 またメタロセン化合物としては、下記一般式(10)で表されるメタロセン化
合物を用いることもできる。



式(10)中、M³は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基及びアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R³⁶はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。R³⁷は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。R³⁷はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチルの炭素原子数1～4の炭化水素基であることが好ましい。また、上記R³⁶とR³⁷は、互いに同一でも異なっていてもよい。R³⁸及びR³⁹は、いずれか一方が炭素原子数1～5のアルキル基であ

り、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R³⁸及びR³⁹は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1～3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X¹及びX²は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX¹とX²とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁴⁰-、-P(R⁴⁰)-、-P(O)(R⁴⁰)-、-BR⁴⁰-または-A₁R⁴⁰-（ただし、R⁴⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

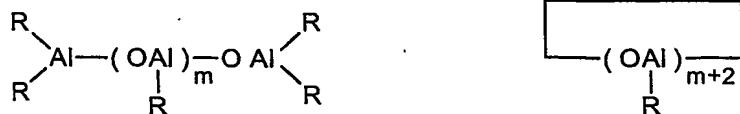
これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合せて用いられる。

またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

(有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このよう公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。



ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。

アルミノオキサンは式(OA₁(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OA₁(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(こ

ここで、R'およびR''はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R'およびR''は相異なる基を表す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

5

(イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物（イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある）としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物及びカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、BR₃（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

上記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

上記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることもできる。

上記ボラン化合物としては、デカボラン（9）；ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

上記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン（9）、1,3-ジカルバノナボラン（8）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボラ

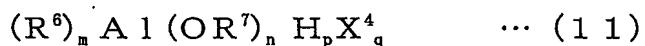
ンアニオンの塩などが挙げられる。

このようなイオン化イオン性化合物は、単独であるいは2種以上組み合せて用いられる。

5 またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物及び／又はイオン化イオン性化合物とともに、以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(有機アルミニウム化合物)

10 必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA 1-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(11)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、R⁶及びR⁷は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基である。X⁴はハロゲン原子である。15 mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3を満たす数であって、しかもm+n+p+q=3である。)

及び下記一般式(12)で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などが挙げられる。



20 (式中、M⁵はLi、NaまたはKであり、R⁶は上記一般式(11)のR⁶と同じである。)

(重合)

25 本発明のポリエチレン系ワックスは、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常液相で単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数3～10のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のα-オレフィンとを通常液相で単独重合又は共重合させることにより得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、共重合の場合はα-オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

30 重合方法は、ポリエチレン系ワックスがヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、ポリエチレン系ワックスが溶剤と共存または単独で溶融した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

35 重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施するに際しては、上記の触媒成分は次に説明する濃度で用いられる。

重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0. 00005～0. 1ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0. 0001～0. 05ミリモル／リットルである。有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（A1／遷移金属）で、1～10000、
5 好ましくは10～5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で表して、0. 5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。
10

重合反応は、通常、温度が-20～150°C、好ましくは0～120°C、さらに好ましくは0～100°Cで、圧力が0を超えて7. 8 MPa (80 kgf/cm²、ゲージ圧) 以下、好ましくは0を超えて4. 9 MPa (50 kgf/cm²、ゲージ圧) 以下の条件下に行われる。重合に際して、エチレン及び必要に応じて用いられる α -オレフィンは、上記した特定組成のポリエチレン系ワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとポリエチレン系ワックスが得られる。重合反応は、特に（メタロセン化合物の例-6）で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。
15
20

本発明の精密鋳造用ロストワックス組成物に用いられるロストワックスとしては、ポリエチレン系ワックスが好ましく用いられ、さらにはエチレン・ α -オレフィン共重合体がより好ましく用いられる。ポリエチレン系ワックスの添加量はロストワックス組成物に対して通常、5～50重量%、好ましくは5～20重量%である。ポリエチレン系ワックスが5重量%未満の場合は、出来上がったロストワックス模型の強度は十分でなく、表面肌が不良となる。50重量%を越える場合は、ロストワックス模型の成形時に金型からの離型性に劣り、シェル割れも多く、また出来上がったロストワックス模型の寸法安定性が好ましくない。本発明のポリエチレン系ワックスの添加量範囲においては、一般にポリエチレン系ワックス量が増加すると寸法安定性、面びけが改良され、曲げ強度が増加し、表面肌も向上する。
25
30

本発明の精密鋳造用ロストワックス組成物において、ポリエチレン系ワックス以外のロストワックス組成物の成分としては、通常使用されている樹脂であれば特に限定されずに用いることができ、例えば動物系、植物系、石油系、鉱物系及び合成系の各種のワックス類、脂環族系水添タッキファイヤー、ロジン系樹脂、
35

変性ロジン樹脂またはこれらのエステル化物、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂などを例示できる。本発明では、これらのポリエチレンワックス以外の樹脂は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明のポリエチレン系ワックス含有精密鋳造用ロストワックス組成物は、一般に射出成形等によって金型に注入されロストワックス模型が得られるが、このロストワックス模型は凝固収縮率、面引け共に少なく寸法精度が安定であると共に曲げ強度も高いので比較的大型のロストワックス模型にも支障なく使用できる。またその表面肌もフローラインによるシワや気泡の巻き込みの極めて少ないながらなものであり製品の品質向上に貢献する所が大きい。また、このロストワックス組成物は使用後回収されそのベースワックスは何回も再使用が可能である。

このようにして得られたロストワックス模型は常法により耐火物のスラリーに浸漬し、スラリーの乾かない内に耐火物粒をふりかけ、耐火物粒でワックス模型をおおい、このような操作を繰返し最終スラリーで覆い乾燥させ、そのままあるいは鋳枠におさめてバックアップし乾燥した後、中のワックス組成物を加熱溶融して排出し、原型の空洞を作り（鋳型の形成）、鋳型を焼成した後、溶融金属を流入させて凝固させ、砂落し、湯口切断、仕上げを経て所望の精密鋳造物を得る。

本発明のポリエチレン系ワックス含有ロストワックス模型を用いると、このロストワックス模型を溶出して鋳型を形成する際、熱膨張率が小ないのでシェル割れを生ずることなく精密鋳造品を得ることができる。

実施例

25

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、これらの例に記載の部は特に記載のない限り重量部を意味する。

なお、以下に記載するポリエチレン系ワックスの物性は以下のようにして測定した。

極限粘度 [η]：極限粘度 [η] は、ASTM D 1601に従って測定した。
 M_w/M_n ：GPCによって測定された重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) を評価した。GPCの測定装置はAlliance 2000 (Waters社) を使用し、カラムにはTSKgel GMH₆-HT \times 2+TSKgel GMH₆-HTL \times 2（それぞれ7.5mm I. D.）

× 30 cm、東ソー社) を使用し、移動相には o-ジクロロベンゼン (和光純薬 特級試薬) を使用した。測定は、カラム温度 140°C、移動相流速 1.0 mL/min の条件下で実施し、検出には示差屈折計を用いた。分子量校正には单分散ポリスチレンを用いた。

5 M_z/M_w : 上記の M_w/M_n と同様の方法によって、z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) の比 (M_z/M_w) を評価した。

10 密度 : 密度は、JIS K 6760 に従って測定した。

軟化点 : 軟化点は、JIS K 2207 に従って測定した。

15 収縮率 : 180°C で溶融させたポリエチレン系ワックスを金型 (約 12 cm (X) × 約 1 cm (Y) × 約 1 cm (Z) の長方体) 約に注ぎ、そのまま 25°C の恒温室に 24 時間放置した。次に固化したポリエチレン系ワックス取り出し、寸法測定用模型とした。収縮率は寸法測定用模型の X 部の長さをノギスで測定し、金型の寸法との差から求めた。

20 針入硬度 : 針入硬度は、JIS K 2207 に従って測定した。

アセトン抽出量 : アセトン抽出量は次のように測定した。まず、円筒ろ紙 (ADVANTEC No-84) にポリエチレン系ワックスの粉末 (2mm 角程度) 約 10 g を加え計量した。次に 200 mL 丸底フラスコに沸石を入れ計量した。フラスコに 150 mL のアセトンを入れ、ソックスレー抽出を 5 時間行なった。抽出液をエバポレートし、エバポレート後の丸底フラスコと抽出残の入った円筒ろ紙を 80°C にセットした真空乾燥機で、約 3 時間乾燥させた。抽出物の入った丸底フラスコと抽出残の円筒ろ紙をそれぞれ計量した。各計量結果より、抽出量を算出した。

25 溶融粘度 : ワックスの溶融粘度は、ブルックフィールド粘度計を用いて 140°C で測定した。

30 酸価 : 酸価は、JIS K 5902 に従って測定した。

実施例 1

メタロセン触媒を用いて、次のようにしてポリエチレン系ワックスを合成した。十分に窒素置換した内容積 2 リットルの SUS 製オートクレーブにヘキサン 920 mL 及び 1-ブテン 80 mL を装入し、水素を 0.95 kg/cm² (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで系内の温度を 150°C に昇温した後、トリイソブチ

5 ルアルミニウム0.3ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.004ミリモル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド(シグマアルドリッヂ社製)0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm²(ゲージ圧)に保ち、150°Cで20分間重合を行なった。

10 少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン及び1-ブテンをバージした。得られたポリマー溶液を、100°C減圧下で一晩乾燥した。その結果、表1に示したように $[\eta]=0.24d1/g$ 、 $M_w/M_n=3.1$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が902kg/m³、軟化点が98°C、アセトン抽出量が4.4重量%、針入硬度が6dmm、収縮率が0.70であるポリエチレン系ワックス(サンプル1)を42.5g得た。

実施例2

15 実施例1において、ヘキサン910ml及び1-ブテンを90mlとして装入し、水素を0.88kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した以外は実施例1と同様にして重合を行なった。その結果、表1に示したように $[\eta]=0.39d1/g$ 、 $M_w/M_n=3.6$ 、 $M_z/M_w=1.7$ 、密度が8.95kg/m³、軟化点が93°C、アセトン抽出量が2.9重量%、針入硬度が7dmm、収縮率が0.34であるポリエチレン系ワックス(サンプル2)を36.2g得た。

実施例3

25 実施例1において、ヘキサン915ml及び4-メチル-1-ペンテンを85mlとして装入し、水素を0.93kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した以外は実施例1と同様にして重合を行なった。その結果、表1に示したように $[\eta]=0.22d1/g$ 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が903kg/m³、軟化点が103°C、アセトン抽出量が4.2重量%、針入硬度が5dmm、収縮率が0.82であるポリエチレン系ワックス(サンプル3)を52.2g得た。

30

実施例4

35 実施例1において、ヘキサン910ml及び4-メチル-1-ペンテンを90mlとして装入し、水素を0.88kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した以外は実施例1と同様にして重合を行なった。その結果、表1に示したように $[\eta]=0.36d1/g$ 、 $M_w/M_n=3.0$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が882kg/m³、軟化点が91°C、アセトン抽出量が2.3重量%、針入硬度が10d

mm、収縮率が0.25であるポリエチレン系ワックス（サンプル4）を44.1g得た。

比較例1

5 エチレン・1-ブテン共重合体（三井化学製、タフマーA20090）を単軸押出機に供給し、400°Cで押し出しながら加熱減成させた。その結果、表1に示したように $[\eta]=0.24 \text{ d l/g}$ 、 $M_w/M_n=2.4$ 、 $M_z/M_w=1.6$ 、密度が901 kg/m³、軟化点が94°C、アセトン抽出量が4.8重量%、針入硬度が13 d mm、収縮率が1.32であるポリエチレン系ワックス（サンプル5）を得た。

10

比較例2

15 高圧法ポリエチレン系ワックス（イーストマンケミカル製、エポーレンC-10P）の物性は、 $[\eta]=0.36 \text{ d l/g}$ 、 $M_w/M_n=3.6$ 、 $M_z/M_w=3.3$ 、密度が906 kg/m³、軟化点が104°C、アセトン抽出量が5.1重量%、針入硬度が6 d mm、収縮率が0.98であった。

表1に実施例及び比較例で説明したポリエチレン系ワックスの物性を記載した。

表1 ポリエチレン系ワックスの物性

サンプル名	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
$[\eta]/\text{d l} \cdot \text{g}^{-1}$	0.24	0.39	0.22	0.36	0.24	0.36
M_w/M_n	3.1	3.6	2.9	3.0	2.3	3.6
M_z/M_w	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	3.3
密度/kg・m ⁻³	902	895	903	882	901	906
軟化点/°C	98	93	103	91	94	104
アセトン抽出量/重量%	4.4	2.9	4.2	2.3	4.8	5.1
針入硬度/d mm	6	7	5	10	13	6
収縮率/%	0.70	0.34	0.82	0.25	1.32	1.08

20

次に本発明の精密鋳造用ロストワックス組成物において使用したポリエチレン系ワックスの合成例を示す。

合成例 1

メタロセン触媒を用いて、次のようにしてポリエチレン系ワックスを合成した。十分に窒素置換した内容積 2 リットルの SUS 製オートクレーブにヘキサン 970
 5 m l 及びプロピレン 30 m l を装入し、水素を 1. 8 k g / c m² (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで系内の温度を 150 °C に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム 0. 3 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0. 004 ミリモル、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロライド (シグマアルドリッヂ社製) 0. 02 ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 30 k g / c m² (ゲージ圧) に保ち、150 °C で 20 分間重合を行なった。

10 少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレン及びプロピレンをバージした。得られたポリマー溶液を、100 °C 減圧下
 15 で一晩乾燥した。その結果、[η] = 0. 07 d l / g、密度が 920 k g / m³、軟化点が 109 °C、M_w / M_n = 1. 9 であるポリエチレン系ワックスを 85. 5 g 得た。

20 上記の合成作業を 10 回繰り返し、合成した 10 回分のメタロセン系ワックスを溶融混合した後、冷却しサンプル 1 とした。

合成例 2

合成例 1 の合成において、ヘキサン 960 m l 及びプロピレンを 40 m l 、水素を 1. 3 k g / c m² として装入した以外は合成例 1 と同様に合成を行なった。その結果、[η] = 0. 13 d l / g、密度が 922 k g / m³、軟化点が 105 °C、
 25 M_w / M_n = 2. 4 であるポリエチレン系ワックスを 60. 3 g 得た。

上記の合成作業を 10 回繰り返し、合成した 10 回分のメタロセン系ワックスを溶融混合した後、冷却しサンプル 2 とした。

実施例 5

30 C5 脂肪族不飽和炭化水素系石油樹脂 (三井化学: ハイレツ T 500、数平均分子量 1200) 30 部、ロジン系樹脂 (播磨化成工業: ハリエスター C) 20 部、パラフィンワックス (日本精蠅: パラフィンワックス 135) 40 部、及び
 35 ポリエチレン系ワックス (サンプル 1) 10 部をステンレス製容器に入れ、120 ~ 130 °C の温度で 20 ~ 30 分間加熱溶融し、アジャ一式攪拌機でよく攪拌しロストワックス組成物を得た。

実施例 6

実施例 1において、ポリエチレン系ワックスとしてサンプル 2を用いた以外は実施例 1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

5 実施例 7

実施例 1において、ポリエチレン系ワックスとして低分子量ポリエチレンHW 210P (三井化学) を用いた以外は実施例 1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

10 実施例 8

実施例 1において、ポリエチレン系ワックスとして酸化型の低分子量ポリエチレンHW 210MP (三井化学) を用いた以外は実施例 1と同一にしてロストワックス組成物を得た。

15 比較例 3

実施例 1で用いたポリエチレン系ワックス 10部を低分子量ポリエチレンHW 4202E (三井化学) 10部に変える以外は実施例 1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

20 比較例 4

実施例 1で用いたポリエチレン系ワックス 10部を低分子量ポリエチレンHW 400P (三井化学) 10部に変える以外は実施例 1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

25 比較例 5

実施例 1で用いたパラフィンワックス 40部及びポリエチレン系ワックス 10部 (計 50部) をパラフィンワックス 50部に変える以外は実施例 1と同様にしてロストワックス組成物を得た。

実施例 5～8 及び比較例 3～5 のロストワックス組成物、及び使用したポリエチレン系ワックスの物性をそれぞれ表 2、表 3 に示す。

表2 ロストワックス組成物の配合と物性

例	実施例					比較例		
	5	6	7	8	3	4	5	
ロストワックス組成物の配合(部)	C 5 系石油樹脂 (ハイレツ T500)	30	30	30	30	30	30	30
	ロジン系樹脂 (ハリエスターC)	20	20	20	20	20	20	20
	パラフィンワックス (パラフィンワックス135)	40	40	40	40	40	40	50
	ポリエチレン系ワックス							
	サンプル1	10						
	サンプル2		10					
	HW210P			10				
	HW210MP				10			
	HW4202E					10		
物性値	HW400P						10	
	軟化点/°C (JIS K2207)	73	69	77	77	72	88	64
	針入度/d mm (JIS K2207)	2	2	1	1	2	1	4
	溶融粘度/mPa·s (140°C、B型粘度計)	18	32	31	32	41	78	8
	曲げ強さ/kg·cm ⁻³ (JIS K6911)	70	78	85	84	80	108	45

表3 ポリエチレン系ワックスの物性

物性項目	ポリエチレン系ワックス					
	サンプル1	サンプル2	HW210P	HW210MP	HW4202E	HW400P
溶融粘度 / mPa·s	15	80	80	80	300	650
$[\eta] / \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$	0.07	0.13	0.13	0.13	0.17	0.26
密度 / kg·m ⁻³	920	922	940	940	950	978
軟化点 / °C	109	105	120	118	107	136
針入硬度 / dmm	7	7	4	3	5	1
酸価 / KOH mg·g ⁻¹	0	0	0	1	20	0
Mw/Mn	1.9	2.4	3.0	3.0	5.2	2.8

表2に示されるように、実施例5～8及び比較例3、4のロストワックス組成物は、曲げ強さが非常に優れている。しかし、比較例3のロストワックス組成物は溶融粘度が非常に高いため、成形条件が限定されてしまう。

[射出成型試験]

実施例5～8及び比較例3～5のロストワックス組成物を用いて次の條件で射出成形試験を行った。

成形條件射出時ワックス温度：

68°C : 実施例1～4、比較例1のロストワックス組成物

80°C : 比較例2のロストワックス組成物

58°C : 比較例3のロストワックス組成物

射出圧力 : 30 kg/cm²

射出保持時間 : 10秒

成形品のワックス模型の形状：図1、図2に示されるように寸法測定用模型と面引け測定用模型の2種であり、夫々5個づつ成形した。

得られたロストワックス模型は25°Cの恒温室に24時間放置し寸法が安定したところで収縮率(%)、面引け(m/m)を測定した。収縮率は寸法測定用模型のA、B、C部の長さをノギスで測定し、金型の寸法との差から求めた。また面引けは面引け測定用模型のa面、b面の最も窪んだ箇所を、周辺部を基準として何m/m窪んだかをダイヤルゲージで測定したものである。凝固収縮率、面引けは模型各5個の測定値の平均である。更に各模型の肌のフローライン、気泡の巻き込みを肉眼で観察した。結果を表4に示す。

表4

測定箇所	実施例				比較例			
	5	6	7	8	3	4	5	
収縮率 (%)	A部	0.81	0.72	0.80	0.73	0.84	0.96	0.88
	B部	0.41	0.34	0.31	0.28	0.42	0.56	0.42
	C部	0.79	0.72	0.72	0.71	0.81	0.88	0.78
	Xs	0.67	0.59	0.61	0.57	0.69	0.80	0.65
面引け (mm/回)	a面	0.37	0.29	0.31	0.26	0.44	0.58	0.39
	b面	0.33	0.31	0.32	0.29	0.40	0.57	0.34
	Xm	0.35	0.30	0.32	0.28	0.42	0.58	0.37
模型肌	フローライン	少	無	無	無	少	少	少
	気泡の巻き込み	無	無	無	無	少	多	無
離型性		12個	16個	16個	18個	11個	12個	6箇
シェル割れ		小	小	小	小	中	大	小

表4に示されるように、実施例5～8、及び比較例5のロストワックス組成物は凝固収縮率、面引けが小さく寸法精度が安定であることを示しフローライン、
5 気泡の巻き込みが少なく、すぐれた表面肌を有する。

5 鋳造品成形試験：実施例1～4及び比較例1～3のワックス組成物を用いて図3の1；軸部、2；ギヤ部、3；羽根部、4；底部、5；半球状のくぼみを有する複雑な形状のインペラーモデルを射出成形機により作製した。射出条件はワックス温度65°C、射出圧30kg/cm²、射出保持時間10秒であった。

10 次に得られた模型を用いて精密鋳造品を製造した。すなわち、ワックス模型をコロイダルシリカ、水、ジルコンフラワー、溶融シリカ、ムライトフラワー等からなるスラリーに浸漬し、スラリーの乾かない内にジルコンフラワー、ジルコンサンド、アルミナサンド、ムライトフラワー等からなる砂をふりかけ、このような操作を6回繰り返した後最終スラリーでワックス模型をおおい、25°Cで乾燥する。そののちオートクレーブ中で7～9kg/cm²、150～160°Cで10分間加熱溶融してワックス組成物を排出し鋳型を作り、鋳型の内外の割れ（シェル割れ）を目視により観察した。その後1050°C、1時間でこの鋳型を焼成し、
15

ただちにステンレス鋼（SUS 304）の溶融金属を流入させ、砂落し、湯口切断し、仕上げを経て鋳型物を得た。

金型からの離型性、シェル割れの観察結果を表4に示す。

離型性、シェル割れの評価方法は下記の通りである。

5 異型性：金型を溶剤で洗浄後、連続で成型し、何個目でとれなくなるかを示す（実験3回の平均）。

シェル割れ：

大；シェル割れが非常に多い

中；シェル割れがやや多い

10 小；シェル割れが殆ど生じない。

表4に示されるように、実施例5～8及び比較例3、4のロストワックス組成物は離型性が優れている。さらに、実施例5～8及び比較例5のロストワックス組成物はシェル割れが少ない。

15

産業上の利用可能性

本発明のポリエチレン系ワックスは、低収縮率、高硬度であり、べたつきも少ない。従って、ホットメルト、ロストワックスなどの用途に好適に使用できる。

20 また、本発明のポリエチレン系ワックスを含有するロストワックス組成物は、次のような利点を有する。

寸法精度がよい、すなわち凝固収縮率、面引け（平滑面の窪み）が小さく、金型からの離型性が良好であり、ワックス模型の表面肌が優れ、流動性がよく、使用後回収して何回も再使用が可能であり、曲げ強さが大きく、鋳型を作る際にシェル割れが極めて少ない。

請求の範囲

1. 下記の (i) ~ (i v) で規定されるポリエチレン系ワックス。

(i) エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体、

(i i) ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)で測定される重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7~4.0、

(i i i) 軟化点が125°C以下、

(i v) 針入硬度が15 d mm以下

10

2. エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)で測定された重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2.6~4.0、軟化点が110°C以下、針入硬度が15 d mm以下、135°Cデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.15~0.50 d l/g、ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)で測定されたz平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が1.5~2.0、密度が880~910 kg/m³、アセトン抽出量が6重量%以下、軟化点($T_s/^\circ C$)と針入硬度($Y/d mm$)が下記の関係式(I)

20

$$-0.53T_s + 62 > Y > -0.53T_s + 53 \quad (I)$$

を満足する、請求項1に記載のポリエチレン系ワックス。

3. エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7~3.3、軟化点が88~125°C、針入硬度が7 d mm以下、135°Cデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.05~0.20 d l/gである請求項1に記載のポリエチレン系ワックス。

4. ポリエチレン系ワックスが、メタロセン系触媒により製造されたものである請求項1に記載のポリエチレン系ワックス。

5. 下記の (i) ~ (i v) で規定されるポリエチレン系ワックスを含有する精密铸造用ロストワックス組成物。

(i) エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体、

(i i) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定される重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7~4.0、

(i i i) 軟化点が125°C以下、

(i v) 針入硬度が15dmm以下

5

6. ポリエチレン系ワックスが、エチレン単独重合体、又はエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体であり、ゲルペーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w / M_n)が1.7~3.3、軟化

10 点が88~125°C、針入硬度が7dmm以下、135°Cデカリ中で測定した極限粘度[η]が0.05~0.20dl/gである、請求項5に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物。

15 7. ポリエチレン系ワックスの含有量が5~50重量%である請求項5に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物。

8. ポリエチレン系ワックスの酸価が、0.5~5.0KOH·mg/gである請求項5に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物。

20 9. 請求項5に記載の精密鋳造用ロストワックス組成物を使用することを特徴とする精密鋳造用模型の作製方法。

図 1

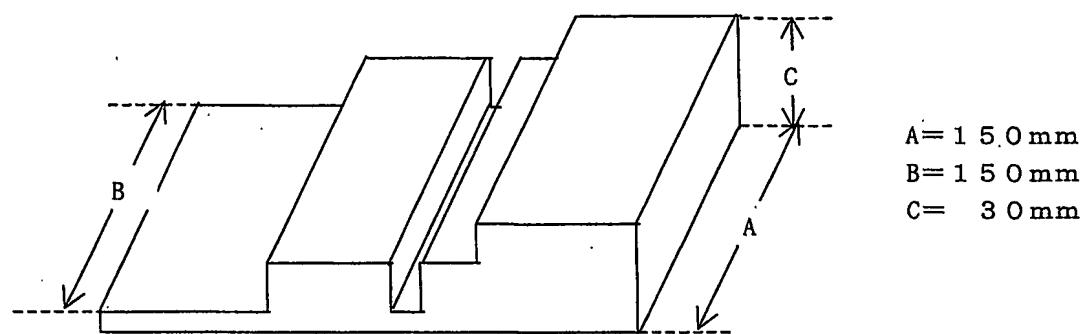


図 2

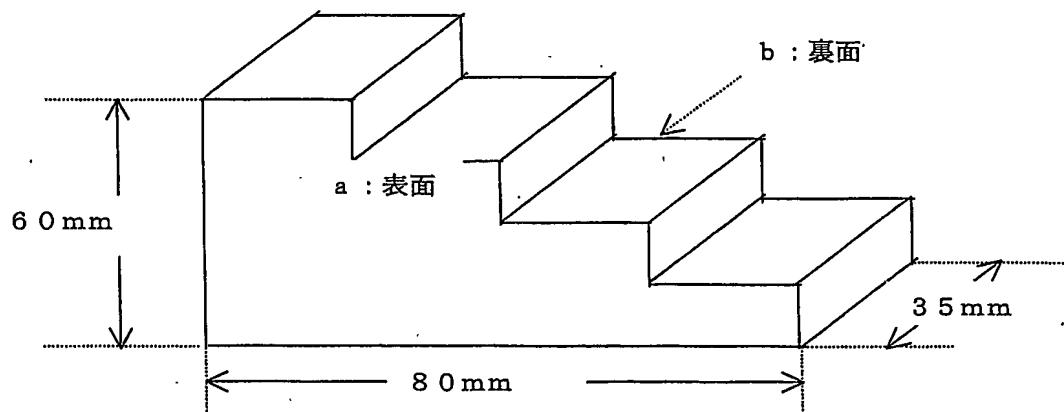
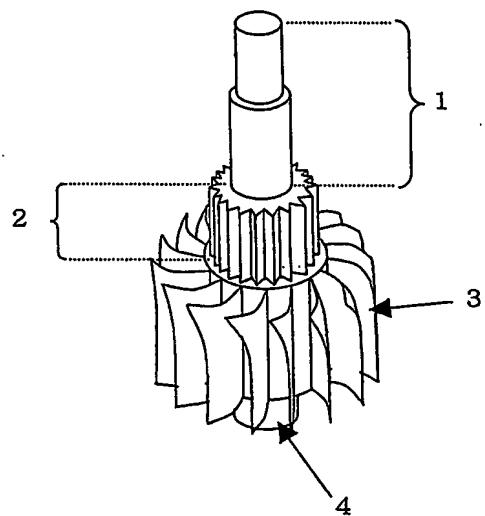


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F10/02, C08L23/04, B22C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F10/00-10/14, C08L23/00-23/36, B22C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-49129 A (Hoechst AG.), 22 February, 1994 (22.02.94), Full description (refer to the extra sheet for patent family)	1-5
A	JP 62-25063 B2 (Hitachi, Ltd.), 01 June, 1987 (01.06.87), Full description (Family: none)	6-9
A	JP 2001-25845 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 January, 2001 (30.01.01), Full description (Family: none)	6-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 September, 2004 (22.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Eastman Chemical Co., Catalogue 'Epolene Wax', December, 1994 Hakko, page 8	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2004/009050

JP 6-49129 A

EP 571882 A2
EP 572158 A1
GB 2267389 A
JP 5-317480 A
JP 5-326469 A
EP 572135 A3
JP 6-104739 A
JP 6-112175 A
CA 2111363 A
EP 602509 A2
JP 6-181192 A
JP 6-216096 A
GB 2275129 A
GB 2275130 A
JP 6-293805 A
US 5445996 A1
GB 2298960 A
GB 2298961 A
GB 2299895 A
US 5597341 A1
US 5723705 A1
US 5750913 A1
US 5811998 A1
US 5914275 A1
US 5948205 A1
JP 11-265863 A
JP 11-265865 A
JP 2001-358104 A

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08F10/02, C08L23/04, B22C7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08F10/00-10/14, C08L23/00-23/36, B22C7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-49129 A(ヘキスト・アクチングゼルシャフト)1994.02.22, 全明細書(パテントファミリー用別紙参照)	1-5
A	JP 62-25063 B2(株式会社日立製作所)1987.06.01, 全明細書(ファミリーなし)	6-9
A	JP 2001-25845 A(日産自動車株式会社)2001.01.30, 全明細書(ファミリーなし)	6-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.09.2004

国際調査報告の発送日 12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三谷 祥子

4 J 9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6873

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	イーストマンケミカル社カタログ「Epoleneワックス」1994年12月 発行, 8ページ	1

JP 6-49129 A

EP 571882 A2
EP 572158 A1
GB 2267389 A
JP 5-317480 A
JP 5-326469 A
EP 572135 A3
JP 6-104739 A
JP 6-112175 A
CA 2111363 A
EP 602509 A2
JP 6-181192 A
JP 6-216096 A
GB 2275129 A
GB 2275130 A
JP 6-293805 A
US 5445996 A1
GB 2298960 A
GB 2298961 A
GB 2299895 A
US 5597341 A1
US 5723705 A1
US 5750913 A1
US 5811998 A1
US 5914275 A1
US 5948205 A1
JP 11-265863 A
JP 11-265865 A
JP 2001-358104 A